Über
das spezifische Volumen v_1
von
Flüssigkeiten unter dem Sättigungsdruck.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Ernst Wolfgang Küttner
aus **Berlin.**

ACAD. LAUBAT. BIBL.

ROSTOCK.
Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.
1907.

Referent: Prof. Dr. Dieterici.

Meiner Mutter!

Einleitung.

Die spezifischen Volumina v_1 und v_2, das sind die Volumina der Gewichtseinheit einer Substanz, im Zustande der Flüssigkeit unter dem Sättigungsdruck und des gesättigten Dampfes, oder, wie sie auch noch bezeichnet werden, die orthobarischen Volumina, sind deshalb von größter Bedeutung, weil sie in viele wichtige thermodynamische Gleichungen eingehen, so z. B. in die bekannte Clausius-Clapayronsche über die Verdampfungswärme $r = \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} (v_2 - v_1)$, und weil eine theoretisch begründete Formel für den Sättigungsdruck einer Flüssigkeit nur aus dieser Gleichung ableitbar ist, in welcher jene Volumina enthalten sind. Nun können wir a priori auf theoretischer Basis über das v_1 und v_2 nichts aussagen, weil es bisher noch nicht gelungen ist, eine den Beobachtungen genügend genau entsprechende Zustandsgleichung aufzustellen. Deshalb haben die verschiedensten Forscher es unternommen, die orthobarischen Volumina in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur experimentell zu bestimmen, und es liegt eine große Reihe von Unter-

Einleitung.

Die spezifischen Volumina v_1 und v_2, das sind die Volumina der Gewichtseinheit einer Substanz, im Zustande der Flüssigkeit unter dem Sättigungsdruck und des gesättigten Dampfes, oder, wie sie auch noch bezeichnet werden, die orthobarischen Volumina, sind deshalb von größter Bedeutung, weil sie in viele wichtige thermodynamische Gleichungen eingehen, so z. B. in die bekannte Clausius-Clapayronsche über die Verdampfungswärme $r = \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} (v_2 - v_1)$, und weil eine theoretisch begründete Formel für den Sättigungsdruck einer Flüssigkeit nur aus dieser Gleichung ableitbar ist, in welcher jene Volumina enthalten sind. Nun können wir a priori auf theoretischer Basis über das v_1 und v_2 nichts aussagen, weil es bisher noch nicht gelungen ist, eine den Beobachtungen genügend genau entsprechende Zustandsgleichung aufzustellen. Deshalb haben die verschiedensten Forscher es unternommen, die orthobarischen Volumina in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur experimentell zu bestimmen, und es liegt eine große Reihe von Unter-

suchungen über alle möglichen anorganischen wie organischen Körper vor. Da nun naturgemäß jede experimentelle Untersuchung die beobachtete Größe nur mit einem mehr oder weniger hohen Grade von Genauigkeit ergibt und insbesondere die Beobachtung der orthobarischen Volumina außerordentlichen experimentellen Schwierigkeiten begegnet, so ist es von größtem Interesse, die vorhandenen Daten kritisch zu beleuchten und auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen. Von besonderer Bedeutung ist dies gerade für das in der Technik fast ausschließlich zur Verwendung kommende Wasser.

Eine Berechnungsmethode, wie die vorhandenen Beobachtungen geprüft und korrigiert werden können, soll im Folgenden entwickelt, vorher aber das tatsächlich vorliegende Beobachtungsmaterial zusammengestellt werden, an welchem die neue Berechnungsmethode nachher ausgeführt werden soll.

Vorliegende Daten.

Diejenigen Beobachter, welche mit möglichster Genauigkeit die größte Reihe von Substanzen in bezug auf ihre thermischen Daten experimentell untersucht haben, sind die englischen Physiker William Ramsay und Sidney Young, und daher sollen auch die von ihnen für das Wasser aufgestellten Werte [1]) als Grundlage unserer Betrachtung dienen.

---

[1]) Phil. Transactions 1892 A p. 107.

Neben den beiden Genannten haben auch Fairbairn und Tate[1]), Battelli[2]) und neuerdings noch Knoblauch, Linde und Klebe[3]) über dasselbe Gebiet gearbeitet, doch gipfelten deren Beobachtungen besonders in der Feststellung des spezifischen Volumens nur des gesättigten Dampfes. Dasjenige des flüssigen Wassers unter dem Sättigungsdruck bestimmten neben Ramsay und Young noch Mendeléjeff[4]) und Hirn[5]), allerdings nur in kleineren Intervallen. Ihre Beobachtungen stimmen gut mit denen der englischen Physiker überein.

Es sei hier zunächst das Verfahren auseinandergesetzt, nach welchem Ramsay und Young das Volumen des flüssigen Wassers bei hohen Temperaturen ermittelten:

Ein sorgfältig gereinigtes und durch Auswägen mit Quecksilber genau kalibriertes Glasrohr wurde zu ca. $^2/_3$ luftfrei mit destilliertem Wasser beschickt, indem dieses zunächst im Überschuß eingefüllt und dann unter vermindertem Druck bis auf ein passend ge-

---

[1]) Phil. Transactions **150.** 185. 1860.
Phil. Mag. **21.** 230. 1861.

[2]) Mem. dell 'Accad. di Torino **41.** 33. 1891
und **43.** 1. 1892.

[3]) Mitteilungen aus den Forschungsarbeiten, herausgeg. vom Verein deutscher Ingenieure. Heft 21. Berlin 1905.

[4]) Liebigs Annalen vol. 119. 1861, p. 10.

[5]) Annales de Chimie vol. 10. 1866, p. 32.

wähltes Quantum abgedampft wurde. Das Rohr wurde darauf zugeschmolzen, zur Untersuchung in verschiedene hohe Temperaturbäder gebracht und das jeweilige Volumen des eingeschlossenen Wassers abgelesen, natürlich unter Berücksichtigung der Gefäßausdehnung. Ebenso mußte derjenige Teil der Flüssigkeit, welcher sich als gesättigter Dampf über dem Wasserspiegel befand, mit in Rechnung gezogen werden.

Als Temperaturbäder dienten die Dämpfe von verschiedenen Flüssigkeiten, welche unter demselben Drucke bei verschiedenen Temperaturen sieden, wie Wasser, Toluol, Chlorbenzol, Brombenzol, Anilin usw., die alle außerdem den Vorteil haben, daß sie leicht rein zu erhalten, beständig und nicht teuer sind. Um noch Abstufungen der Siedetemperatur zu erzielen, konnte der Druck, unter welchem die Flüssigkeiten standen, variiert werden, und da einer beträchtlichen Änderung des Druckes erst eine verhältnismäßig kleine Änderung der Temperatur entspricht, so konnten die jeweiligen Temperaturen für die Dauer eines Versuches nahezu vollkommen konstant gehalten werden. Dieses ist aber von äußerster Wichtigkeit, da schon bei einer ganz geringen Temperaturerniedrigung an irgend einer Stelle des Rohres eine Kondensation des in der Röhre über der Flüssigkeit vorhandenen gesättigten Dampfes eintritt; denn in einem zusammenhängenden Dampfraum herrscht stets der Druck der niedrigst temperierten Stelle. In dieser Schwierigkeit ist die wesentlichste Unsicherheit der Beobachtungen der orthobarischen Volumina begründet.

Es seien hier die von Ramsay und Young für das orthobarische Volumen v_1 des Wassers angegebenen Werte verzeichnet:

Tabelle I auf Seite 10 zeigt die nach den direkten Beobachtungen berechneten Beträge von v_1.

Um kleine Beobachtungsfehler nach Möglichkeit zu beseitigen, wurden diese v_1-Werte in ein rechtwinkliges Koordinatensystem als Ordinaten, die dazu gehörigen Temperaturen als Abscissen eingetragen, und man erhält auf diese Weise v_1 in Abhängigkeit von der Temperatur als Kurve. Naturgemäß ist diese, eben infolge der stets vorhandenen größeren oder kleineren Beobachtungsfehler, nicht glatt.

Die Kurve für v_1 wird nun glatt gezeichnet, so daß die Abweichungen von den direkt gefundenen Werten für v_1 möglichst klein werden, und jetzt die neuen Beträge von v_1 aus derselben abgelesen.

Sie sind in Tabelle II nach den Angaben von Ramsay und Young zusammengestellt. Als Werte für das orthobarische Volumen v_2 des Dampfes sind in Tabelle III diejenigen aufgeführt, welche Ramsay und Young im Anschluß an ihre eigenen Beobachtungen, unter Berücksichtigung derjenigen von Regnault über die Verdampfungswärme, berechnet haben. Weit können diese von den wirklichen nicht abweichen, da sie z. B. mit den in letzter Zeit mit äußerster Sorgfalt und großen Mitteln in München von Knoblauch, Linde und Klebe angestellten Versuchen zur Ermittelung von v_2 für gesättigten Wasserdampf recht

gut übereinstimmen. Leider erstrecken sich letztere nur über das verhältnismäßig kleine Intervall von 100° bis 180° C., während die Beobachtungen von Ramsay und Young bis 270° C. gehen.

	Tab. I	Tab. II	Tab. III
t° C.	v_1 beobachtet	v_1 abgeglättet	v_2
100	1,0432	1,0432	1658
10	510	513	1192
20	594	592	878,5
30	678	678	657,2
40	791	772	500,1
50	880	878	385,8
60	996	995	301,8
70	1,1124	1,1124	239,2
80	260	260	191,7
90	412	407	155,3
200	567	566	127,3
10	734	733	105,2
20	915	914	87,7
30	1,2122	1,2112	73,06
40	319	320	61,28
50	516	533	51,43
60	750	755	43,19
70	1,3000	1,2985	36,15

Verschiedenes Verhalten von Versuchsrohren, je nach der Größe des Gesamtvolumens.

Es handelt sich nunmehr darum, eine Methode zu finden, ob und in welchem Maße die von Ramsay und Young angegebenen Daten zuverlässig sind.

Zu diesem Zwecke gehe ich von folgender Überlegung aus. Es sei ein gegebenes Volumen V, welches wir uns der Einfachheit halber in Rohrform denken, um den Flüssigkeitsstand besser ablesen zu können, beschickt mit einer bestimmten Menge luftfreier Substanz, ebenfalls zur Vereinfachung der Betrachtung, z. B. mit 1 Gramm.

Dann wird die Substanz im Innern des Rohres dieses zum Teil als Flüssigkeit $= v_{fl}$ erfüllen, zum Teil als gesättigter Dampf $= v_d$. Je nach der Temperatur nun werden sich die Raumverhältnisse von v_{fl} und v_d verschieben, da sich mit steigender Erwärmung die Flüssigkeit ausdehnt entsprechend ihrem v_1, andererseits aber in den von der Flüssigkeit freigebliebenen Raum bei höherer Temperatur mehr Flüssigkeit hineinverdampft, entsprechend dem v_2 des Dampfes. Das Gesamtvolumen V bleibt natürlich, wenn wir von der Ausdehnung des Gefäßes absehen, ungeändert.

Je nach der Wahl der Größe von V kann man nun 3 Fälle unterscheiden.

1. Fall.

Ist das Volumen des Rohres nur wenig größer als das der Flüssigkeit bei niederer Temperatur, so wird mit fortschreitender Erwärmung die Flüssigkeit

dauernd steigen, unter Kondensation des über ihr befindlichen Dampfes, bis sie schließlich bei einer bestimmten Temperatur das Rohr vollkommen erfüllt. Dies ist der Fall, welchen wir gewöhnlich bei den Flüssigkeitsthermometern vor uns haben.

2. Fall.

Ist dagegen das Gesamtvolumen des Rohres sehr groß, so wird schon bei niederer Temperatur ein beträchtlicher Teil der Flüssigkeit in gesättigten Dampf übergehen und mit steigender Erwärmung dieser Teil immer mehr und mehr überwiegen. Daher wird das Volumen der Flüssigkeit stetig abnehmen, bis diejenige Temperatur erreicht ist, bei welcher die Substanz in Form von gesättigtem Dampf das Rohr vollkommen erfüllt. Man hätte auf diese Weise ein Thermometer, welches bei steigender Temperatur sinkt.

3. Fall.

Wählt man aber das Gesamtvolumen von mittlerer Größe, so beobachtet man, daß bei Erhitzung der Flüssigkeitsspiegel zunächst steigt, daß dann aber der Flüssigkeitsstand einen Maximalbetrag erreicht und bei weiterer Temperaturerhöhung wieder sinkt. Dieser dritte Fall gibt nun die Möglichkeit, die Beobachtungswerte auf ihre Zuverlässigkeit hin zu untersuchen, wenigstens wie später gezeigt werden soll, diejenigen für das orthobarische Volumen v_1 der Flüssigkeit.

Die drei Fälle sollen im Folgenden zunächst mathematisch behandelt werden.

Theoretischer Teil.

Angenommen, V sei das Gesamtvolumen eines mit der Gewichtseinheit Substanz beschickten Rohres. Die bei einer Temperatur t^0 verdampfte Gewichtsmenge Flüssigkeit oder die Dampfmenge sei x Gramm, die orthobarischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf seien v_1 und v_2.

Dann besteht die Beziehung:

1) $V = v_{fl} + v_d$

d. h. Gesamtvolumen gleich der Summe von Flüssigkeits- und Dampfvolumen.

2) $x \cdot v_2 = v_d$

$(1-x)\ v_1 = v_{fl}$

da ja 1 Gramm Füllung vorausgesetzt ist.

Die jeweilig vorhandene Dampfmenge ergibt sich danach durch

3a) $$x = \frac{V - v_1}{v_2 - v_1}$$

und die vorhandene Flüssigkeitsmenge durch

3b) $$1 - x = 1 - \frac{V - v_1}{v_2 - v_1} = \frac{v_2 - V}{v_2 - v_1}.$$

Das Volumen der Flüssigkeitsmenge ist also

$$4a)\quad v_{fl} = (1-x)\, v_1 = \frac{v_2 - V}{v_2 - v_1} \cdot v_1 = \frac{v_2 - V}{\frac{v_2}{v_1} - 1}$$

und das der Dampfmenge

$$4b)\quad v_d = x \cdot v_2 = \frac{V - v_1}{v_2 - v_1} \cdot v_2 = \frac{V - v_1}{1 - \frac{v_1}{v_2}}.$$

Fragen wir nun weiter nach der Änderung des Flüssigkeits- und Dampfvolumens mit der Temperatur, so gewinnen wir durch Differentiation nach t

$$5a)\quad dv_{fl} = d\{(1-x)\cdot v_1\} = (1-x)\, dv_1 - v_1 \cdot dx$$

$$5b)\quad dv_d = d(x \cdot v_2) = x \cdot dv_2 + v_2 dx.$$

In diesen beiden Gleichungen findet sich die Massenänderung des Dampfes dx, welche man durch Differentiation von $x = \frac{V - v_1}{v_2 - v_1}$ nach t ermitteln kann. Es ergibt sich

$$6a)\quad dx = -\frac{1}{(v_2 - v_1)^2}\left\{(v_2 - V)\, dv_1 + (V - v_1)\, dv_2\right\}$$

oder

$$6b)\quad dx = -\frac{1}{v_2 - v_1}\left\{(1-x)\, dv_1 + x\, dv_2\right\}.$$

Sind also bei irgend einer Temperatur bereits x Gramm Flüssigkeit in Dampfform übergegangen, so gibt

Formel 6 ein Bild von der Änderung der Masse des Dampfes, wenn die Temperatur um ein Differential wächst.

Die orthobarischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf ändern sich bei dieser Temperatursteigerung um dv_1 und dv_2. Letzteres ist stets negativ, jedoch seinem absoluten Betrage nach um ein Vielfaches größer als dv_1, und zwar ist dieser Unterschied um so bedeutender, je weiter die betrachtete Temperatur von der kritischen entfernt ist. In umgekehrtem Sinne dagegen wirkt eine Erhöhung der Temperatur auf die verdampfte Menge Substanz x. Diese wächst mit derselben, im übrigen aber ist sie außerdem abhängig von der Wahl des Gesamtvolumens V, und zwar in dem Sinne, daß für jede Temperatur eine Vergrößerung des V eine Vergrößerung des x ergibt.

Je nach der Wahl des Gesamtvolumens wird also auch die Massenänderung des Dampfes für eine bestimmte Temperatur verschieden sein. Es ist demnach durch richtige Wahl von V zu erreichen, daß bei einer bestimmten, aber beliebigen Temperatur keine Verdampfung eintritt, also $dx = 0$ ist.

Dies ist der Fall, wenn

$$7a)\quad (1-x)\,dv_1 = x\,(-dv_2) \quad \text{oder} \quad \frac{-dv_2}{dv_1} = \frac{1-x}{x}.$$

Die eben angegebene Formel gibt auch gleichzeitig eine deutliche Anschauung von dem Vorgange der Verdampfung.

$(1-x)\,dv_1$ ist die Volumvergrößerung der vorhandenen $(1-x)$ Gramm Flüssigkeit, wenn bei einer geringen Temperatursteigerung das orthobarische Volumen v_1 um dv_1 wächst.

$x\,dv_2$ ist die Volumenverringerung, welche die x Gramm Dampf erfahren, wenn das v_2 bei einer kleinen Erhöhung der Erwärmung um dv_2 abnimmt. Im allgemeinen nun ist $-x\,dv_2 > (1-x)\,dv_1$, es entsteht also ein Raum, der nicht von gesättigtem Dampf erfüllt ist, so daß eine weitere Verdampfung eintreten muß. Diese ist dagegen unmöglich, wenn $-x\,dv_2 = (1-x)\,dv_1$ wird. Wie groß das Gesamtvolumen zu wählen ist, damit der eben besprochene Fall sich ereignet, darüber gibt uns Formel 6a Aufschluß. Es muß die Bedingung erfüllt sein

$$7b)\quad (v_2 - V)\,dv_1 = -(V - v_1)\,dv_2$$

oder

$$8)\quad V = \frac{v_2\,dv_1 - v_1\,dv_2}{dv_1 - dv_2}.$$

Wird V kleiner gewählt, als Gleichung 8 angibt, oder wird bei dem so berechneten Gesamtvolumen die Temperatur noch weiter gesteigert, so wird dx negativ, d. h. es tritt Kondensation ein.

Nachdem so die Massenänderung des Dampfes bestimmt ist, sind wir auch in der Lage, die Änderung des Flüssigkeitsvolumens mit der Temperatur zu berechnen.

Nach Formel 5a bestand die Beziehung

$$dv_{fl} = (1 - x)\,dv_1 - v_1\,dx.$$

Setzen wir in diese Gleichung den Wert von dx ein, so ergibt sich

$$9a)\quad dv_{fl} = \frac{1}{(v_2 - v_1)^2}\left\{(v_2 - V)\cdot v_2 dv_1 + (V - v_1)\,v_1\,dv_2\right\}$$

oder

$$9b)\quad dv_{fl} = \frac{1}{v_2 - v_1}\left\{(1 - x)\,v_2 dv_1 + x v_1\,dv_2\right\}.$$

Auch hier kann, je nach der Wahl von V, das erste positive oder auch das zweite negative Glied des Klammerausdrucks überwiegen. Also kann dv_{fl} positiv oder negativ sein, d. h. es kann ein Steigen oder ein Fallen des Flüssigkeitsspiegels mit der Temperatur eintreten.

Ist die Masseneinheit Substanz in einem Rohre vom Gesamtvolumen V enthalten, so sind folgende zwei Fälle zu unterscheiden.

I.

Das Gesamtvolumen ist kleiner als das kritische, also

$$V < v_k.$$

Bei niederen Temperaturen sei der Teil der Substanz $(1 - x) = \frac{v_2 - V}{v_2 - v_1}$ flüssig, der Teil $x = \frac{V - v_1}{v_2 - v_1}$ dampfförmig.

Bei Erhitzung steigt der Flüssigkeitsmeniskus, das Volumen des Dampfes verringert sich, bis die Grenztemperatur erreicht ist, bei welcher die flüssige Phase das Rohr gerade ganz erfüllt. Diese Grenztemperatur ist dadurch gegeben, daß $v_1 = V$ ist, sie liegt stets unterhalb der kritischen ϑ_k, solange $V < v_k$, und wird $= \vartheta_k$, wenn V gerade $= v_k$ gewählt ist. Sobald für ein Rohr von bestimmtem Gesamtvolumen dieser Moment eingetreten ist, hat die Flüssigkeitszunahme für dies betreffende Rohr ihren größten Wert $dv_{fl} = \frac{1}{v_2 - v_1} \cdot v_2 \, dv_1$ erreicht, da in dem Ausdruck für dv_{fl} (Formel 9a) das zweite negative Glied $= 0$ wird. Eine weitere Erwärmung würde ein Zersprengen des Rohres zur Folge haben. Aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich, die Temperatur so weit zu steigern, daß $v_1 > V$, also das zweite Glied der Klammer in Formel 9a ebenfalls positiv wird. Unterhalb der besprochenen Grenztemperatur ist auch die Flüssigkeitszunahme, für dasselbe Rohr natürlich, kleiner, aber sie bleibt doch, für $V < v_k$, stets positiv und da

$$v_{fl} = (1 - x) v_1 \text{ und}$$
$$dv_{fl} = (1 - x) dv_1 - v_1 dx$$

so folgt

$$(1 - x) dv_1 > v_1 dx$$
$$dx < (1 - x) d \ln v_1 \text{ oder}$$

$$10) \quad dx < \frac{v_2 - v_k}{v_2 - v_1} d \ln v_1 .$$

Wenn auch die rechte Seite positiv ist und zwar für

jede Temperatur unterhalb der kritischen, so kann doch dx unter Umständen negativ werden, da sich ihr Betrag mit wachsender Erwärmung immer mehr dem Grenzwerte 0 nähert. Unter welchen Bedingungen dieses eintreten kann, haben wir oben bereits, als von der Änderung der Dampfmasse die Rede war, ausgeführt.

Die in diesem Teil angestellten Betrachtungen geben die Verhältnisse wieder, wie sie sich z. B. in einem solchen, unter Fall 1 der obigen Anordnung aufgeführten, Thermometerrohr abspielen. Wegen der Kleinheit des Gesamtvolumens ist hier die verdampfte Menge Substanz äußerst gering, daher die Zunahme der Dampfmasse ebenfalls. Das ändert sich auch nicht mit steigender Temperatur, da infolge der starken Ausdehnung der Flüssigkeit der dem Dampf zur Verfügung stehende Raum ständig verkleinert wird, im Gegenteil, es muß hier mit wachsender Ermärmung einmal der Fall eintreten, daß $(1 - x)\,dv_1$ größer wird als $x \cdot (-dv_2)$ und somit eine Kondensation stattfindet. Diese dauert bei weiterer Temperatursteigerung fort, bis die Flüssigkeit das ganze Rohr erfüllt.

II.

Ist dagegen das Gesamtvolumen des Rohres größer als das kritische,

Also

$$V > v_k$$

so wächst das Volumen der Flüssigkeit mit der

Temperatur bis zu einem Maximum, nimmt dann aber wieder ab, um bei derjenigen Temperatur, bei welcher $v_2 = V$ ist, $= 0$ zu werden. Dagegen ist dann die Dampfmasse $x = 1$. In diesem Augenblicke hat die Abnahme des Flüssigkeitsvolumens ihren relativ größten Betrag $dv_{fl} = \frac{1}{v_2 - v_1} v_1 \cdot dv_2$ erreicht und man ist bei der höchsten Temperatur angelangt, bei der noch gesättigter Dampf im Rohre vorhanden ist.

Bevor die Temperatur des Flüssigkeitsmaximums erreicht ist,

$$\text{ist } dv_{fl} = (1 - x)\, dv_1 - v_1\, dx \text{ positiv}$$

$$\text{also } (1 - x)\, d \ln v_1 > dx$$

$$\text{und } (-x\, d \ln v_2) < dx.$$

Bei der Temperatur des Maximums

$$\text{ist } dv_{fl} = 0$$

$$\text{also } (1 - x)\, d \ln v_1 = dx$$

$$(-x\, d \ln v_2) = dx.$$

Oberhalb dieser, bis zur Grenztemperatur

$$\text{ist } dv_{fl} \text{ negativ}$$

$$(1 - x)\, d \ln v_1 < dx$$

$$(-x\, d \ln v_2 > dx.$$

Also bei Temperaturen unterhalb ϑ_m gilt

bei ϑ_m

$$(1 - x)\, d \ln v_1 > dx > (-x\, d \ln v_2)$$

$$(1 - x)\, d \ln v_1 = dx = (-x\, d \ln v_2)$$

bei Temperaturen zwischen ϑ_m und der Grenztemperatur

$$(1-x)\,d\ln v_1 < dx < (-x\cdot d\ln v_2).$$

Bestimmte Aussagen lassen sich nur für die Temperatur ϑ_m des Flüssigkeitsmaximums herleiten.

Bei ϑ_m ist

$$(1-x)\,d\ln v_1 = -x\,d\ln v_2 = dx.$$

Da $(1-x)$ notwendig positiv ist und ebenso dv_1, also auch $d\ln v_1$, so muß auch dx positiv sein. Die Temperatur ϑ_m, bei welcher also das Maximum des Flüssigkeitsstandes eintritt, ist daher durchaus nicht diejenige, bei der die Dampfmasse x konstant bleibt, und welche wir bereits an anderer Stelle diskutiert haben, sondern bei ihr wächst die Masse des Dampfes. Für den Eintritt desjenigen Zeitpunktes, bei dem $dx=0$ ist, hat man aber kein der Beobachtung zugängliches Kriterium; vielmehr ist beobachtbar nur das Maximum des Flüssigkeitsvolumens und die Temperatur, bei welcher es sich zeigt.

Für letzere besteht die Beziehung

$$11)\quad \frac{-d\ln v_2}{d\ln v_1} = \frac{-v_1}{v_2}\cdot\frac{dv_2}{dv_1} = \frac{1-x}{x}.$$

Oder auch

$$12)\quad \frac{ds_2}{-ds_1} = \frac{(1-x)\,v_1}{x v_2} = \frac{v_{fl}}{v_d}.$$

Es verhalten sich also bei dieser Temperatur die logarithmischen Änderungen der orthobarischen Volumina

wie die Flüssigkeits- zur Dampfmasse, oder, wie die zweite Fassung sagt, die Dichteänderungen wie die beobachtbaren Volumina des Maximums der Flüssigkeit zu dem des Minimums des Dampfes.

Über die Frage, wie die Temperatur ϑ_m des Flüssigkeitsmaximums mit dem willkürlich gewählten Gesamtvolumen zusammenhängt, oder, mit anderen Worten, über die Frage, bei welcher Temperatur ϑ_m der maximale Stand für ein gegebenes V eintritt, kann man allgemein nichts aussagen, da leider die Dichteänderungen des Dampfes und der Flüssigkeit nicht genügend als Funktion von ϑ bekannt sind.

Nur soviel folgt aus

$$\frac{-dv_2}{dv_1} = \frac{(1-x)}{x}\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_2 - V}{V - v_1}\frac{v_2}{v_1}$$

daß, da $\frac{-dv_2}{dv_1}$ eine positive Größe ist, auch die rechte Seite der Gleichung positiv sein muß. Es ist also V so zu wählen, daß

$$v_2 > V > v_1$$

ist, daß es daher zwischen v_1 und v_2 liegt. Da nun aber weiter von vornherein V größer sein muß als v_k, so folgt

$$v_2 > V > v_k.$$

Sind dagegen für eine bestimmte, aber beliebige Temperatur die orthobarischen Volumina und ihre Differentialquotienten bekannt, so läßt sich dasjenige

Gesamtvolumen berechnen, welches man verwenden muß, um das Flüssigkeitsmaximum gerade bei der betreffenden Temperatur zu erhalten.

Aus der Maximumsbedingung

$$d v_{fl} = 0$$

oder nach Formel 9a

$$(v_2 - V) v_2 \, dv_1 + (V - v_1) v_1 \, dv_2 = 0$$

folgt für das zu wählende Gesamtvolumen

$$13) \quad V_m = \frac{v_2^2 \, dv_1 - v_1^2 \, dv_2}{v_2 \, dv_1 - v_1 \, dv_2}$$

und für das Flüssigkeitsvolumen im Maximum

$$14) \quad V_{fl_m} = \frac{- v_1^2 \, dv_2}{v_2 \, dv_1 - v_1 \, dv_2}.$$

Aus der vorhergehenden Betrachtung ergibt sich also, daß das Flüssigkeitsvolumen immer ein Maximum erhalten muß bei einer Erwärmung des Rohres z. B. von der absoluten bis zur kritischen Temperatur, sobald nur das Gesamtvolumen größer gewählt ist als v_k. Allerdings kann die Temperatur, bei welcher es auftritt, sehr verschieden sein, und zwar wird sie um so näher an ϑ_k heranrücken, je weniger sich auch V von dem kritischen Volumen unterscheidet.

Wenn wir von diesem Gesichtspunkte aus die unter Fall 2 und 3 der betreffenden Einteilung angeführten Rohrformen betrachten, so bemerken wir, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden garnicht besteht. Sie weichen nur insofern von ein-

ander ab, als bei dem Rohre mit sehr großem Gesamtvolumen das Maximum des Flüssigkeitsstandes bei viel tieferen Temperaturen liegt, so daß man in dem betrachteten Temperaturintervall nur den absteigenden Ast der Maximumskurve beobachten kann, während das unter Fall 3 aufgeführte Rohr das Maximum innerhalb desselben ergibt.

Die Kurve für das Flüssigkeitsvolumen und die sich ergebenden Schlüsse.

Nach den vorstehenden Darlegungen soll nunmehr die Frage erörtert werden, welchen Verlauf der Flüssigkeitsstand von Wasser, welches man sich in einem geschlossenen Rohre von willkürlich gewähltem Gesamtvolumen luftfrei eingeschlossen denkt, mit einer Temperaturänderung nimmt, wenn man die von Ramsay und Young angegebenen Worte von v_1 und v_2 zugrunde legt.

Führt man die Rechnung für irgend ein beliebiges Gesamtvolumen nach der Formel $v_{fl} = \frac{v_2 - V}{\frac{v_2}{v_1} - 1}$ bei den verschiedenen Temperaturen aus und zeichnet hiernach die Kurve für v_{fl} in seiner Abhängigkeit von der Temperatur, so bemerkt man, daß diese, als Ganzes betrachtet, zwar eine bestimmte Tendenz verfolgt, entsprechend den 3 früher angeführten Fällen je nach

der Größe von V, daß aber an verschiedenen Stellen die erhaltenen Punkte außerhalb eines glatten Linienzuges liegen. Dies gilt sowohl für das mit den direkten Beobachtungen von v_1 berechnete v_{fl}, als auch dasjenige, welches aus den abgeglätteten Werten für v_1 erhalten wurde; für ersteres allerdings in verstärktem Maße.

Es ist daraus zu schließen, daß an diesen Stellen Beobachtungsfehler vorliegen müssen, welche aber sowohl in den Daten von v_1, wie in denen von v_2 enthalten sein können.

Da es in der vorliegenden Arbeit nur darauf ankommt, das v_1 zu untersuchen, so muß man, um sich ein Bild von dessen Einwirkung auf das Flüssigkeitsvolumen zu machen, darauf bedacht sein, die hier eingeschlagene Berechnung von Fehlern im v_2 möglichst unabhängig zu gestalten, dagegen ihre Empfindlichkeit gegen solche im v_1 zu erhöhen. Wie dieses zu erreichen ist, darüber gibt uns die Formel $v_{fl} = \frac{v_2 - V}{\frac{v_2}{v_1} - 1} = \frac{v_2 - V}{v_2 - v_1} v_1$ selbst Aufschluß.

Sind Zähler und Nenner des Faktors von v_1 wenig von einander verschieden, so heben sich relativ beträchtliche Fehler im v_2 fast vollkommen heraus, und dieser Fall tritt ein, wenn das Gesamtvolumen gegenüber dem v_2 klein gewählt wird. Danach wäre das unter 1 angeführte Thermometerrohr am besten zu verwenden. Der Nachteil desselben ist aber der, daß bei einem so kleinen Gesamtvolumen das zu be-

trachtende Temperaturintervall ein viel zu geringes ist, sodaß dann der Kurvenausgleich, welcher noch besprochen werden soll, über zu wenig Punkte erfolgt und dadurch zu unsicher und willkürlich wird. Außerdem ist, solange das Gesamtvolumen kleiner oder nur wenig größer als v_k ist, die Flüssigkeitskurve außerordentlich steil und erreicht, schon für ein geringes Temperaturintervall, riesige Dimensionen. Die verhältnismäßig viel flachere Maximumskurve ist, besonders in der Nähe des höchsten Punktes, bedeutend günstiger, weil sie die Abweichungen von dem glatten Linienzuge deutlicher zeigt und auch weniger Anlaß zu Zeichenfehlern gibt. Freilich muß, um das Maximum innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles zu erhalten, das Gesamtvolumen entsprechend gewählt werden und zwar um so größer, je tiefer dasselbe liegt. Da aber damit auch gleichzeitig v_2 wächst und V nur im Verhältnis zu diesem klein zu sein braucht, so eignet sich doch eine Maximumskurve für die richtige Durchführung des vorliegenden Rechnungsverfahrens am besten. Tatsächlich ist V, unbeschadet der Genauigkeit der Methode, im Verhältnis zu v_2 innerhalb ziemlich weiter Grenzen variabel und das folgende Beispiel soll zeigen, daß es schon relativ beträchtlich groß gewählt werden darf, ohne daß ein Fehler im v_2 eine nennenswerte Einwirkung auf das Resultat hervorbringt.

Es sei die Temperatur $t = 220^0$ C., das Gesamtvolumen $V = 12\ cm^3$

$$v_1 = 1{,}1912\ cm^3 \qquad v_2 = 87{,}7\ cm^3$$

Dann ergibt sich für das Volumen der Flüssigkeit bei dieser Temperatur

$$v_{fl} = 1{,}0424 \text{ cm}^3.$$

Setzt man nun für v_2 einen an sich recht beträchtlichen Fehler von 5% voraus, so wird

$$v_2 = 92{,}085 \text{ cm}^3.$$

Berechnet man jetzt wieder v_{fl} unter Beibehaltung der übrigen Daten, so ergibt sich

$$v_{fl} = 1{,}0494 \text{ cm}^3.$$

Der Unterschied gegen das vorige Resultat beträgt

$$0{,}007 \text{ cm}^3.$$

Nimmt man jetzt für v_1 einen ebenso großen Fehler von 5% an und berechnet, während diesmal v_2 und V ungeändert bleiben, wiederum das Flüssigkeitsvolumen, so findet man

$$v_{fl} = 1{,}0954.$$

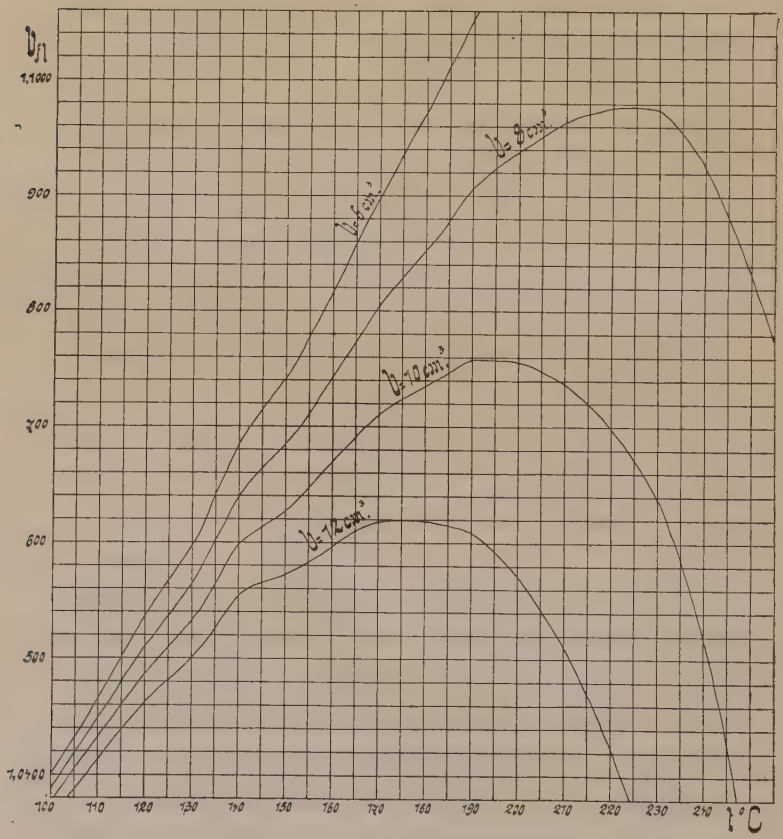
Der Unterschied ist dieses Mal

$$0{,}053 \text{ cm}^3.$$

Die Rechnung zeigt, daß ein prozentual gleich großer Fehler im v_2 und v_1 eine Änderung im Resultat ergibt, die für ersteren ungefähr $^1/_8$ des Einflusses des Fehlers im v_1 erreicht. Schon dieser wäre in der Zeichnung, bei den doch immerhin kleinen Beträgen der Fehler, kaum mehr wahrzunehmen. Da aber der ausgewählte Fall ein möglichst ungünstiger war, so ist in praxi die Einwirkung von Fehlern im v_2 auch auf

eine Maximumskurve bei sachgemäßer Wahl des Gesamtvolumens vollkommen zu vernachlässigen.

Aus diesem Grunde ist es daher auch gleichgültig, ob wir für die Berechnung des v_{fl} die von Ramsay und Young für v_2 angegebenen Werte heranziehen, oder die von Knoblauch, Linde und Klebe oder andere.



v_{fl} berechnet für verschiedene Gesamtvolumina V unter Zugrundelegung des von Ramsay und Young beobachteten v_1.

In den folgenden Tabellen IV und V ist das Ergebnis der Berechnung des Flüssigkeitsvolumens für ein Gesamtvolumen $V = 8$ cm³, unter Zugrundelegung sowohl der direkt von Ramsay und Young beobachteten Werte von v_1, als auch der abgeglätteten, zusammengestellt.

t° C	V_{fl} für $V = 8$ cm³	
	Tab. IV v_1 beobachtet	Tab. V v_1 glatt
100	1,0388	1,0388
10	449	453
20	510	508
30	565	565
40	640	622
50	685	682
60	743	742
70	803	803
80	854	854
90	905	900
200	939	938
10	964	962
20	977	976
30	975	968
40	930	931
50	833	848
60	704	709
70	501	488

Zeichnet man jetzt nach den so gefundenen Beträgen von v_{fl} eine Kurve (vergl. Kurventafel S. 28), indem man erstere als Ordinaten und die zugehörigen Temperaturen als Abszissen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einträgt, so findet man, daß die Kurve, welche das Flüssigkeitsvolumen darstellt, von geringen Werten ansteigt zu einem Maximum, welches bei etwa $t = 220^0$ C. liegt, um danach wieder zu geringeren Werten abzunehmen. Die mit den von Ramsay und Young gegebenen Daten berechneten Punkte liegen größtenteils in einem glatten Kurvenzug, nur einige Werte, z. B. bei $t = 140^0$ und $t = 230^0$, fallen deutlich aus der Kurve heraus. Wir sind sicher, daß die vorhandenen Unregelmäßigkeiten nur auf Fehler in v_1 zurückzuführen sind, können daher nunmehr umgekehrt aus denjenigen Werten, welche der glatte Kurvenzug des Flüssigkeitsstandes für einzelne Temperaturen ergibt, den entsprechenden Betrag von v_1 berechnen, und damit die zuverlässigsten Werte dieser Größe ermitteln.

Dadurch ist also ein Verfahren gewonnen, die exaktesten Werte zu erhalten und dieses Verfahren wird dadurch noch sicherer gemacht, daß man die Annahme für das Gesamtvolumen V, welches in dem hier ausgeführten Falle zu $V = 8$ cm^3 vorausgesetzt war, ändert.

In der Kurventafel (vergl. Kurventafel S. 28) ist das Ergebnis der Berechnung von $V = 6, V = 8, V = 10$ und $V = 12$ cbcm zusammengestellt. Man erkennt, das jede der Kurven ein Maximum hat, welches aber bei verschiedenen Temperaturen liegt. Einige der berech-

neten Punkte fallen deutlich aus dem glatten Kurvenverlauf heraus, jedoch für dieselben Temperaturen bei den einzelnen Kurven in verschiedenem Maße und zwar um so deutlicher, je näher sie dem Maximum der betreffenden Kurve liegen. Sie zeigen, daß hier geringe Beobachtungsfehler vorliegen, die umgekehrt aus dem glatten Kurvenverlauf für v_{fl} ermittelt werden können.

Das Ergebnis der umgekehrten Berechnung ist in Tabelle VI zusammengestellt und in Tabelle VII den unmittelbar von Ramsay und Young beobachteten Werten gegenüberstellt, während Tabelle VIII die von Ramsay und Young abgeglätteten Werte enthält.

Wie die in den Tabellen angegebenen ersten und zweiten Differenzen erkennen lassen, sind die letzteren bei den unmittelbar beobachteten v_1 (Tab. VII) sehr variabel und sogar verschieden im Vorzeichen, die von Ramsay und Young abgeglätteten Werte (Tab. VIII) zeigen zwar regelmäßigere Differenzen, so daß die zweite Differenz fast durchgängig positiv bleibt aber von wechselnder Größe ist. Demgegenüber zeigen die hier neu berechneten Werte von v_1 der Tabelle VI ein vollkommen regelmäßiges Verhalten, da sich ergibt, daß sowohl die erste als auch die zweite Differenz kontinuierlich wächst. Dies ist eine bei allen Flüssigkeiten wiederkehrende Erscheinung, welche sich zumal in der Nähe des kritischen Zustandes besonders deutlich zeigt, nämlich daß das Volumen der Flüssigkeit mit steigender Temperatur stets schneller und schneller zunimmt, also, sowohl der erste, wie auch der zweite Differentialquotient dauernd wächst.

t^0 C	Tab. VI			Tab. VII			Tab. VIII		
	v_1	Δ_1	Δ_2	v_1 beob.	Δ_1	Δ_2	v_1 glatt	Δ_1	Δ_2
100	1,0432			1,0432			1,0432		
		78			78			81	
10	510		4	510		6	513		−2
		82			84			79	
20	592		5	594		0	592		7
		87			84			86	
30	679		7	678		29	678		8
		94			113			94	
40	773		10	791		−24	772		12
		104			89			106	
50	877		10	880		27	878		11
		114			116			117	
60	991		11	996		12	995		12
		125			128			129	
70	1,1116		11	1,1124		8	1,1124		7
		136			136			136	
80	252		11	260		16	260		11
		147			152			147	
90	399		12	412		3	407		12
		159			155			159	
200	558		12	567		12	566		8
		171			167			167	
10	729		12	734		14	733		14
		183			181			181	
20	912		13	915		26	914		17
		196			207			198	
30	1,2108		13	1,2122		−10	1,2112		10
		209			197			208	
40	317		13	319		0	320		5
		222			197			213	
50	539		14	516		37	533		9
		236			234			222	
60	775		14	750		16	755		8
		250			250			230	
70	1,3025			1,3000			1,2985		

Die nach dem hier geschilderten Ausgleichsverfahren an der Hand der Beobachtungen korrigierten Werte von v_1 wird man also als die zuverlässigsten anerkennen müssen.

An dieser Stelle sei noch auf eine Beziehung hingewiesen, deren Zuhülfenahme die Konstruktion der Kurven für das Flüssigkeitsvolumen bei verschieden großen Gesamtvoluminis erheblich erleichtert.

In der Formel

$$v_{fl} = \frac{v_2 - V}{\frac{v_2}{v_1} - 1}$$

ist der Nenner für eine bestimmte Temperatur eine Konstante; er sei der Einfachheit halber = a gesetzt.

Also

$$v_{fl} = \frac{v_2 - V}{a}.$$

Ein anderes Gesamtvolumen sei

$$V^1 = V + b.$$

Dann ist das zu diesem neuen Gesamtvolumen gehörige Flüssigkeitsvolumen bei derselben Temperatur

$$v_{fl}^1 = \frac{1}{a}\left(v_2 - (V + b)\right) = v_{fl} - \frac{b}{a} = v_{fl} - \frac{b}{\frac{v_2}{v_1} - 1}.$$

Dies bedeutet, daß für eine bestimmte Temperatur die Zunahme des Flüssigkeitsvolumens der Abnahme des Gesamtvolumens proportional ist und umgekehrt. Die Differenz in den Ordinaten der Flüssigkeitskurven

ist demnach die gleiche, wenn das V z. B. von 6 auf 8 oder 8 auf 10 cm^3 wächst. Daher ist es sehr einfach, die Flüssigkeitskurve für jedes beliebige Gesamtvolumen zu konstruieren, wenn man sie erst einmal genau für zwei gezeichnet hat.

Alles, was bisher speziell in bezug auf Wasser gesagt war, gilt in demselben Maße natürlich auch für jede andere Substanz und so ist in dem hier entwickelten Verfahren ein Mittel gegeben, ganz allgemein unsichere Beobachtungen für das orthobarische Volumen v_1 von Flüssigkeiten sicher zu stellen.

Experimentelle Untersuchungen im Anschluß an das angegebene Rechnungsverfahren.

Es liegt nahe, den hier eingeschlagenen Rechnungsweg auch experimentell zu verfolgen, also ein Rohr von solchen Volumen, daß im Maximum eintritt, mit Substanz zu beschicken, die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Flüssigkeitsvolumina abzulesen und darauf, nach Abgleichung der Kurve für v_{fl}, die Werte für v_1 zu berechnen. Im Folgenden seien die Versuche beschrieben, welche Verfasser in dieser Richtung hin für Wasser ausgeführt hat, in Anlehnung an die von S. Young angewendete Methode.

Zwei Rohre von annähernd gleichem Gesamtvolumen waren mit Füllungen, deren Mengen sich wesentlich von einander unterschieden, beschickt, sodaß das Maximum des Flüssigkeitsstandes in beiden für verschiedene Temperaturen eintreten mußte. Eine prinzipielle Abweichung gegenüber den zugrundeliegenden Betrachtungen entsteht dadurch nicht, daß statt, wie bei diesen 1 Gramm, z. B. p Gramm Substanz vorhanden sind, nur geht p mit in die Gleichungen ein.

$$v_{fl} = \frac{p\,v_2 - V}{\frac{v_2}{v_1} - 1} \quad \text{und} \quad v_1 = \frac{v_{fl} \cdot v_2}{p\,v_2 + v_{fl} - V}$$

Die Rohre, welche zur Verwendung kamen, waren wegen der bei hohen Temperaturen auftretenden sehr bedeutenden Drucke aus starkwandigem Glase gefertigt und besaßen folgende Form.

An den oberen Dampfraum, welcher die Gestalt eines Zylinders mit verhältnismäßig geringem Querschnitt hatte, ebenfalls um gegen die hohen Pressungen widerstandsfähiger zu sein, schloß sich eine durch Auswägen mit Quecksilber genau kalibrierte Kapillare, welche außen mit Millimeterteilung versehen war. Um das vorgesehene Quantum Flüssigkeit aufnehmen zu können, hätte diese sehr lang sein müssen, was aus Gründen der gleichmäßigen Erwärmung des gesamten Rohres unzulässig ist. Die Hauptmenge des Wassers befand sich daher in einer, unten an die Kapillare angeblasenen kleinen Hohlkugel.

Die Menge der natürlich luftfrei eingefüllten Substanz war im Verhältnis zum Gesamtvolumen nach überschläglicher Rechnung mit den vorhandenen Daten so bemessen, daß der Flüssigkeitsstand bei Erwärmung innerhalb des vorgesehenen Temperaturintervalles ein Maximum erhalten mußte. Um geringe Volumänderungen schon deutlich sichtbar zu machen, war der Querschnitt der Kapillare, den gegebenen Verhältnissen entsprechend, möglichst gering, ca $= 3$ mm^2, angenommen worden. Seine untere Grenze war dadurch bedingt, daß der Flüssigkeitsspiegel nicht aus der Kapillare heraustreten durfte, während deren Länge ebenfalls beschränkt war, wenn, wie bereits

eingangs erwähnt, eine gleichmäßige Erwärmung des ganzen Rohres erreicht werden sollte.

Der Heizapparat bestand aus einem Glasrohr mit starker Asbestumwickelung, in welche zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes Fenster eingeschnitten waren. Als Temperaturbäder dienten die Dämpfe derjenigen Flüssigkeiten, welche auch Ramsay und Young verwendeten und auf die bereits an der Stelle hingewiesen worden ist, welche von deren Versuchsanordnung handelte. Die Ablesung geschah vermittels Fernrohres.

Obgleich nun, was die Konstanz des Temperaturbades anbetrifft, die möglichsten Vorsichtsmaßregeln getroffen wurden, zeigte es sich, daß der Spiegel der eingeschlossenen Flüssigkeit keinen festen Stand einnahm, sondern, wie lange auch erwärmt wurde, langsam sank, nach dem er einmal einen Höhepunkt erreicht hatte. Aus diesem Grunde waren im Anschluß an die Beobachtungen genaue Berechnungen nicht möglich, und gerade auf die Genauigkeit derselben kam es ja schließlich an, denn es sollte festgestellt werden, ob und in wie weit das Experiment zu denselben Werten von v_1 führte, wie das ausgebildete Rechnungsverfahren. Da die Abweichungen derselben gegenüber den von Ramsay und Young aufgestellten überhaupt nur äußerst geringe sind, so konnte man bloß zum Ziele gelangen, wenn jede Fehlerquelle aufs sorgfältigste vermieden wurde.

Die erwähnte merkwürdige Erscheinung haben auch die englischen Forscher und neben diesen noch

andere, wie Grotrian, Wüllner usw. bei ihren Versuchen wahrgenommen und geben als Erklärung an, daß für Wasserdampf infolge einer Adhäsion an der Oberfläche, eine Erniedrigung des Sättigungsdrucks und somit eine Kondensation eintritt, ehe der Sättigungszustand erreicht ist. Vielleicht ist dieser Umstand einer, wenn auch sehr geringen Löslichkeit des Glases zuzuschreiben, und man würde möglicherweise zum Ziele gelangen, wenn man statt der bisher verwendeten Glasrohre solche aus Quarz benutzte.

Schluß.

Wenn Ramsay und Young trotz der besprochenen Schwierigkeiten so gute Resultate erzielt haben, so ist das ein Beweis für ihr großes experimentelles Können.

Daß tatsächlich die geringen Fehler in ihren Beobachtungen für Wasser fast ausschließlich auf Kosten der Kondensation zu setzen sind, ist daraus ersichtlich, daß dieselben fortfallen bei Stoffen, welche jene Erscheinung nicht zeigen. Führt man das im ersten Teil der Arbeit besprochene Rechnungsverfahren z. B. für Äther nach den Beobachtungen von Ramsay und Young durch, so zeigt sich, daß die Kurve für das Flüssigkeitsvolumen in diesem Fall glatt wird, bis auf einige kleinere Unregelmäßigkeiten bei den niederen Temperaturen, welche durch die hier vorhandene geringe Volumänderung der Flüssigkeit leicht erklärlich sind.

Zum Schlusse spreche ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Dieterici für die Überlassung der Arbeit und seine in liebenswürdigster Weise gewährten Ratschläge meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 22. November 1879 wurde ich, Ernst Wolfgang Küttner, als Sohn des Gutsbesitzers Otto Küttner in Berlin geboren. Meine erste Schulbildung erhielt ich in der Bürgerschule in Soldin i. N. Später kam ich auf das Realgymnasium in Hameln i. H. und darauf in das Luisenstädtische Realgymnasium in Berlin, welches ich Ostern 1900 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Nach Absolvierung der vorgeschriebenen praktischen Tätigkeit besuchte ich die Königl. Techn. Hochschule in Charlottenburg, um mich dem Studium des Maschinenbaufaches zu widmen. Auf ärztliches Anraten gab ich dieses meiner schwachen Augen wegen auf, wandte mich Weihnachten 1905 nach Rostock i. M. und hörte hier die Vorlesungen der Herren Professoren Dieterici, Kümmell, Staude und Wachsmuth.